Lane Medical Library 1894

Über die Einwirkung

von

Aminen auf das Dilacton und die neutralen Ester

der

Pulvinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

welche mit

Genehmigung der Hohen philosophischen Facultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

zugleich mit den angehängten Thesen

Donnerstag den 15. März 1894, Mittags 12 Uhr,

öffentlich verteidigen wird

RUDOLF SCHENCK,
aus Halle a. S.

Opponenten:

Herr **F. Henke,** Dr. phil.
Herr **W. Dittenberger,** cand. math.
Herr **J. Volhard,** cand. chem.

Halle a. S.
Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei.

Seinen lieben Eltern

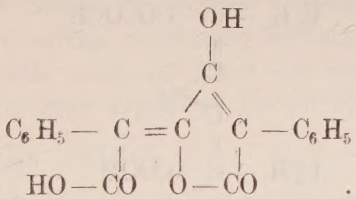
gewidmet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Volhard, unter dessen Leitung die folgenden Untersuchungen ausgeführt sind, für den gütigen Beistand, den er mir während meiner ganzen Studienzeit geleistet, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

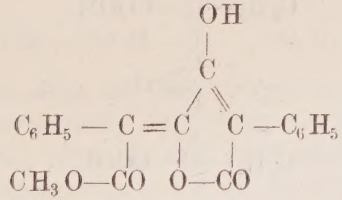
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153703_0202

Die in Schweden und Norwegen, in Tirol und in der Schweiz einheimische Flechte Evernia vulpina verdankt ihre gelbe Farbe einer eigentümlichen Säure, der Vulpinsäure. Möller und Strecker*) haben die Zusammensetzung dieser Säure zu $C_{19}H_{14}O_5$ festgestellt und Spiegel**) zeigte, dass sie der saure Methylester einer zweibasischen Säure, der Pulvinsäure ist, welcher er die Constitution zuschreibt:



Die Constitution ihres Esters soll also die folgende sein



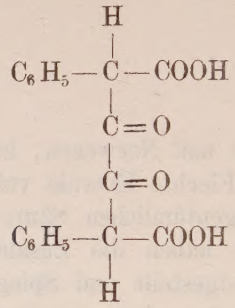
und die saure Natur der Vulpinsäure von einem phenolartigen Hydoxyl herrühren, dessen Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist. Aber dieser Anschauung steht das Verhalten der Säure gegenüber, die Vulpinsäure ist eine starke Säure, die Kohlensäure aus den Carbonaten austreibt, was von einem derartigen Phenol nicht erwartet werden kann.

---

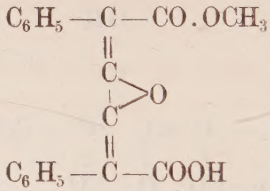
*) Lieb. Ann. 113, 56.

**) Lieb. Ann. 219, 1.

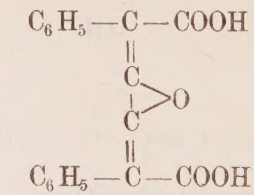
Auf Grund seiner Untersuchungen über Diketonsäuren glaubte Herr Prof. Volhard*) diesen Körper als einen Abkömmling der symmetrischen Diphenylketipinsäure



als den Methylester der ungesättigten zweibasischen Glycidsäure



und die Pulvinsäure als die entsprechende Dicarbonsäure



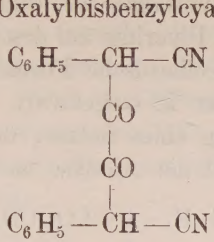
betrachten zu müssen.

Diese Formel erklärt das Verhalten der beiden Säuren sehr gut; denn die Pulvinsäure ist eine entschieden zweibasische Säure und die Vulpinsäure zersetzt Carbonate.

Herr Prof. Volhard versuchte nun die symmetrische Diphenylketipinsäure synthetisch darzustellen; das aus Benzyl-

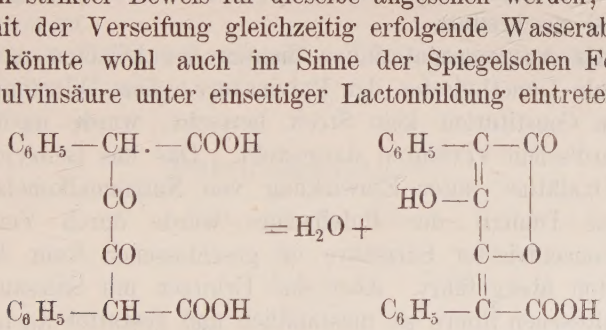
*) Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Bd. XVII.

cyanür und Oxalester unter der Einwirkung von Natriumalkoholat entstehende Oxalylbisbenzylcyanür



ist in der That nichts anderes als das Dinitril der gesuchten Diphenylketipinsäure und liefert durch Verseifung ohne weiteres Pulvinsäure und deren Dilacton.

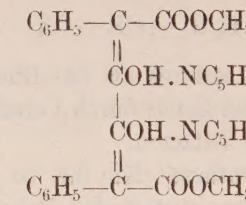
Verleiht diese Synthese der ihr zu Grunde liegenden Vorstellung von der Constitution der Pulvinsäure auch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, so kann sie doch nicht als ein strikter Beweis für dieselbe angesehen werden, denn die mit der Verseifung gleichzeitig erfolgende Wasserabspaltung könnte wohl auch im Sinne der Spiegelschen Formel der Pulvinsäure unter einseitiger Lactonbildung eintreten.



Zur Entscheidung der Constitutionsfrage konnte möglicherweise eine Untersuchung der Amide der Pulvinsäure führen, denn man sollte, wenn sie eine zweibasische Glycidsäure ist, symmetrische Säureamide erwarten, deren Existenz unmöglich wäre, wenn die Säure ihre sauren Eigenschaften einem phenolartigen Hydroxyl verdankt. Deshalb veranlasste mich Herr Professor Volhard, die Amide der Pulvinsäure zu untersuchen.

Eine Pulvinaminsäure beschreibt schon Spiegel, ohne sie indessen eingehend untersucht zu haben. Herr Prof. Volhard erhielt durch Einwirkung von Anilin, Piperidin, Naphtylamin analoge Verbindungen, deren nähere Untersuchung er mir übertrug.

Es ist zwar auf keine Weise gelungen, symmetrische Säureamide der Pulvinsäure zu erhalten, aber das Einwirkungsprodukt von Piperidin auf den neutralen Ester spricht entschieden für die Volhardsche Formel. Piperidin und neutraler Pulvinsäureester in Gegenwart von Wasser reagieren nämlich unter Bildung eines Salzes, dessen Constitution dem ganzen Verhalten und der Analyse nach



sein muss. Die Bildung eines derartigen Körpers ist aber kaum denkbar, wenn wir der Vulpinsäure die Spiegel'sche Formel zuschreiben.

Als Ausgangsmaterialien dienten das Dilacton und der neutrale Dimethylester der Pulvinsäure. Das Dilacton, über dessen Constitution kein Streit herrscht, wurde nach dem Volhard'schen Verfahren dargestellt. Das aus Benzylcyanid und Oxaläther unter Einwirkung von Natriumalkoholat erhaltene Dinitril der Pulvinsäure wurde durch Verseifen mit concentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr in das Dilacton übergeführt. Aber das Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre ist umständlich und gestattet auch nicht grössere Mengen auf einmal zu verarbeiten, deshalb wurde später die Verseifung mit mässig verdünnter Schwefelsäure vorgenommen, die sich als viel vorteilhafter erwies.

Das Dicyanür wurde mit der dreifachen Menge 60procentiger Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die ganze Masse körnig geworden war, was je nach der angewendeten Menge zwei oder mehr Stunden dauerte. Das Reactionsprodukt ist ein Gemisch von Pulvinsäure, deren Anhydrid, etwas unverändertem Dicyanür und einigen anderen Körpern unbekannter Zusammensetzung. Dasselbe wurde nach dem Trocknen mit Äther angerieben und abgesaugt. Dilacton und Dicyanür bleiben dabei zurück und durch Behandeln mit kohlensaurem Natron lässt sich auch

das Dicyanür entfernen. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde ebenfalls mit kohlensaurem Natron digeriert, wobei ein brauner zäher Körper zurück bleibt. Die Lösung giebt mit Essigsäure einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung noch zu ermitteln ist. Wird das Filtrat von diesem Niederschlag mit Salzsäure versetzt, so fällt die Pulvinsäure aus, die man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in ihr Dilacton überführen kann.

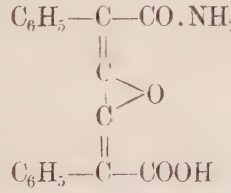
Es wurden erhalten aus

30 g Dicyanür:		50 g Dicyanür:	
Dilacton	21 g	Dilacton	34 g
Pulvinsäure . .	4 „	Pulvinsäure . .	9 „
Essigsäurefällung .	1 „	Essigsäurefällung .	2 „

Das sind 69,2 Prozent der Theorie an reinem Lacton, unter Rücksichtnahme auf die nebenbei gebildete Pulvinsäure 84,5 Prozent.

Dieses Dilacton wurde nun der Einwirkung verschiedener Aminbasen ausgesetzt.

Pulvinaminsäure.



Wie oben angegeben, ist diese Säure schon von Spiegel beschrieben worden. Er erhielt sie durch Kochen von Dilacton mit Aceton und wässrigem Ammoniak; aus der entstandenen Lösung des Ammoniaksalzes der Pulvinaminsäure wird durch Mineralsäuren die freie Aminsäure gefällt. Es ist indessen gar nicht nötig, Aceton zuzufügen. Man erhält ein sehr schönes Produkt, wenn man das Dilacton der besseren Benetzung wegen mit Alkohol befeuchtet und mit concentriertem wässrigen Ammoniak kocht. Hierbei tritt Lösung ein und beim Erkalten krystallisiert das Ammoniaksalz der Aminsäure in schönen Nadeln aus. Versetzt man die

Lösung dieses Salzes mit Essigsäure, so fällt die Pulvinaminsäure flockig nieder.

Dieselbe ist ausserordentlich leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

Aus Eisessig krystallisiert sie in schönen gelben monoklinen Krystalltäfelchen, die bei 220—221° schmelzen.

Die Säure löst sich in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwicklung und wird durch Essigsäure und Mineralsäuren aus ihren Salzen gefällt.

Beim Stehen an der Luft oxydiert sich die Pulvinaminsäure und es tritt ein Geruch nach Bittermandelöl auf.

Auf höhere Temperatur erhitzt (bei 150°) spaltet sie ihr Ammoniak ab und geht in das Dilacton der Pulvinsäure über, deshalb stimmt auch der Schmelzpunkt der Aminsäure mit dem des Dilactons überein.

Durch Kochen mit Kalkmilch verliert die Säure ihr Ammoniak nicht, erst starke Alkalien vermögen sie zu spalten. Salpetrige Säure führt die Pulvinaminsäure in Pulvinsäure über. Sie ist eine einbasische Säure. Die Lösungen ihrer Alkalisalze geben mit Schwermetallsalzen unlösliche dicke Niederschläge.

Ammonium-Salz: Das oben erwähnte Ammoniaksalz krystallisiert in hübschen Nadeln und schmilzt bei 218°. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und in Alkohol.

0,2530 Substanz gaben 19,3 ccm Stickgas bei 754 mm Druck und 15,0°, entsprechend 0,0222 g N.

Es berechnet sich für $C_{18}H_{12}O_4 . NH_4$	gefunden
N 8,58%	8,77.

Kalium-Salz: Dasselbe wird erhalten durch Lösen der Säure in kohlensaurem Kali oder durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit concentrierter Chlorkaliumlösung. Man erhält es in beiden Fällen als einen dicken Krystallbrei. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurde es in langen dünnen Nadeln erhalten, die sich zu rosettenförmigen Drusen zusammensetzen. Es krystallisiert mit 5 Molecülen Krystallwasser.

Bei 120° verloren

0,3258 g	Substanz	0,0689 g	H_2O
0,5085 „	„	0,1046 „	„
0,3258 „	„	gaben 0,0652 „	$K_2SO_4 = 0{,}0292$ K.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4N.K + 5H_2O$	gefunden
H_2O 20,69	21,14 . 20,95
K 8,96	8,97.

Zink-Salz: Das Zinksalz fällt beim Versetzen einer wässrigen Ammoniaksalzlösung mit concentrierter Zinksulfatlösung als dicker, flockiger, gelber Niederschlag. Derselbe wurde gewaschen und auf porösem Thon getrocknet. Das Salz lässt sich nicht umkrystallisieren.

0,2123 g Substanz ergaben 0,0504 g $ZnSO_4 = 0{,}0203$ Zn

berechnet für $(C_{18}H_{12}O_4N)_2Zn$	gefunden
Zn 9,60	9,56.

Silber-Salz: Ein Silbersalz erhält man aus der Lösung des Kalisalzes mit Silbernitrat. Es ist ein dicker, gelber, unlöslicher Niederschlag, der durch Licht sehr schnell zersetzt wird.

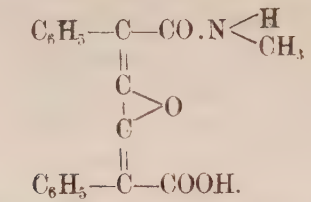
0,2860 g Substanz verloren bei 120° 0,0135 g H_2O
und hinterliessen beim Glühen 0,0700 „ Ag

berechnet für $C_{18}H_{12}O_4N.Ag + H_2O$	gefunden
H_2O 4,17	4,72
Ag 25,00	24,47

Um zu versuchen, ob es nicht möglich sei, auch in das zweite Carbonyl Amid einzuführen, wurde das Dilacton mit alkoholischem Ammoniak anderthalb Stunden auf 100° im geschlossenen Rohre erhitzt. Das Lacton war vollkommen in Lösung gegangen. Beim Erkalten krystallisierte eine Substanz in Nadeln heraus vom Schmelzpunkt 217°. Dieselbe, löslich in heissem Wasser, entwickelt mit Calciumhydroxyd in der Kälte Ammoniak und lässt beim Ansäuern mit Essigsäure einen flockigen Niederschlag fallen.

Aus dem Schmelzpunkt und dem Verhalten geht hervor, dass der erhaltene Körper nichts anderes ist, als das Ammoniaksalz der Pulvinaminsäure.

Pulvinmethylaminsäure.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 5 g Dilacton mit 10 ccm 10prozentiger Methylaminlösung unter Zusatz von etwas Alkohol so lange gekocht, bis alles Lacton in Lösung gegangen war. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Methylaminsalz der Methylaminsäure in fast farblosen Prismen aus. Das Salz schmilzt bei 214°. i. l.

Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Essigsäure die freie Säure gefällt.

Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisiert die Säure in quadratischen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 237°.

In Alkohol ist sie schwer löslich, leicht in Benzol. Ihr chemisches Verhalten ist dem der Aminsäure vollkommen gleich. Sie löst sich in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Salzen, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Das Natrium- und das Kaliumsalz krystallisieren in feinen Nadeln. Ihre Lösungen geben mit Schwermetallsalzen Niederschläge.

Analyse der freien Säure:

0,2754 g Substanz ergaben 0,1226 g H_2O = 0,0136 H
0,7121 „ CO_2 = 0,1942 C
0,2102 „ „ „ 8,3 ccm Stickgas bei 757,0 mm Druck und 14,9° entsprechend 0,0096 g N

berechnet für $C_{19}H_{15}O_4N$	gefunden
H 4,67	4,93
C 71,02	70,52
N 4,36	4,57

Analyse des Methylaminsalzes.

Das oben erwähnte Methylaminsalz krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser. Aus dem Gewichtsverlust liess sich

das Wasser nicht bestimmen, weil das Salz beim Erhitzen auch Methylamin verliert.

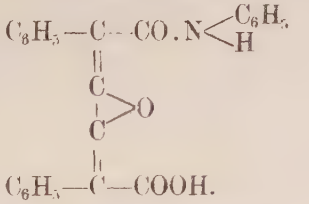
I. 0,3703 g Substanz gaben 23,9 ccm Stickgas bei 757,0 mm Druck und 15,5°, entspr. 0,0277 g N

II. 0,4344 „ „ spalteten beim Kochen mit Kalilauge 0,07214 g Methylamin ab, entsprechend 0,0326 g N

Berechnet für $C_{26}H_{19}O_4N_2 + H_2O$	gefunden
N 7,59	7,48; 7,50.

Baryum-Salz: Die freie Säure wurde in wenig Ammoniak gelöst und die Lösung durch Chlorbaryum gefällt. Man erhält das Baryumsalz als feinkrystallinischen gelben Niederschlag. Derselbe wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert.

Pulvinanilinsäure.



Zur Darstellung des Pulvinsäureanilids reibt man in einer Reibschale 1 Mol. Anhydrid und 2 Mol. Anilin zusammen. Bei fortgesetztem Reiben erstarrt die Mischung unter starker Wärmeentwicklung zu einem dicken Brei. Derselbe wird mit Äther angerieben, abgesaugt und der Rückstand aus Toluol oder Eisessig umkrystallisiert. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig tritt eine Zersetzung nicht ein. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass das entstandene Produkt kein Anilinsalz, sondern die freie Anilinsäure ist. Aus 16 g Dilacton wurden 19,2 g Anilid erhalten.

Die Säure ist löslich in Benzol, Toluol, Amylalkohol, Essigsäureanhydrid und Eisessig.

Sie löst sich in kohlensauren Alkalien unter Bildung von sehr schönen Alkalisalzen, deren Lösungen mit den Schwermetallsalzen unlösliche Niederschläge geben.

Die Anilinsäure krystallisiert in derben Krystallen und schmilzt bei 187—188°.

Analyse:

I. 0,1946 g Substanz lieferten 0,0810 g H_2O = 0,0090 g H
0,5390 „ CO_2 = 0,1470 „ C

II. 0,2987 „ „ „ 9,8 ccm Stickgas bei 754,6 mm Druck und 16,1°.

Die Berechnung ergiebt für

$C_{24}H_{17}O_4N$	gefunden
H 4,44	4,62
C 75,19	75,54
N 3,66	3,81.

Ammonium-Salz: Dasselbe wird erhalten, wenn man die Säure in wässrigem Ammoniak unter Zusatz von etwas Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in schönen gelben Prismen ab. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 153°.

0,2030 g Substanz gaben 13,2 ccm Stickgas bei 754,0 mm Druck und 15°, entsprechend 0,0152 g N

berechnet für $C_{24}H_{20}O_4N_2$	gefunden
% N 7,00	7,49.

Kalium-Salz: Das Kaliumsalz bekommt man beim Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes durch concentrierte Chlorkaliumlösung, es krystallisiert aus Wasser in harten, gelben Krystalldrusen mit 2 Molekülen Krystallwasser.

I. 0,4008 g verloren bei 100° 0,0294 g H_2O und
gaben 0,0716 „ K_2SO_4 = 0,0321 g K

II. 0,4188 g verloren bei 100° 0,0308 g H_2O und
gaben 0,0750 „ K_2SO_4 = 0,0336 g K

berechnet für $C_{24}H_{16}O_4N.K + H_2O$	gefunden
H_2O 7,58	7,34, 7,35
K 8,23	8,04, 8,02.

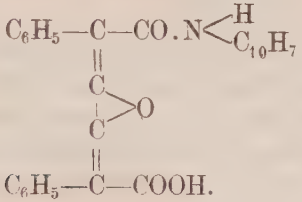
Zink-Salz: Eine Lösung des Ammoniaksalzes wurde mit einer Chlorzinklösung gefällt. Es scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der beim Stehen krystallinisch wird. Derselbe wurde abgesaugt, gewaschen und analysiert. Beim

Kochen mit Wasser zersetzt sich das Salz unter Abspaltung von Anilin.

0,3262 g Substanz gaben 0,0642 g $ZnSO_4$ = 0,0259 Zn

berechnet für $(C_{24}H_{16}O_4N)_2Zn$	gefunden
Zn 7,84	7,94.

Pulvin-α-Naphtylaminsäure.



Pulvinsäuredilacton und α-Naphtylamin verbinden sich mit einander zu einem Naphtylamid, wenn man 1 Mol. Pulvinsäureanhydrid mit 1 Mol. α-Naphtylamin in Alkohol- oder Toluol-Lösung erhitzt. Dabei verwandelt sich das hellgelbe, feinpulvrige Dilacton in einen rotgelben Körper, den man zur Reinigung aus Toluol umkrystallisiert. Die Ausbeute aus 7 g Anhydrid und 7 g α-Naphtylamin betrug 9,3 g.

Die Verbindung schmilzt bei 211—212°, ist löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Sie krystallisiert aus den Lösungsmitteln in flimmernden rotgelben Blättchen.

Wie bei der Einwirkung von Anilin entsteht auch hier nicht ein Salz der α-Naphtylaminsäure, sondern die freie Säure. Sie löst sich in alkoholischen Alkalien auf unter Bildung von Salzen, die in Wasser sämtlich unlöslich sind und durch warmes Wasser unter Abspaltung von α-Naphtylamin zerlegt werden.

Durch Säuren wird die α-Naphtylaminsäure nicht zersetzt, wohl aber durch Alkalien.

Analyse:

0,1939 g	Substanz	gaben	0,0759 g	H_2O = 0,0084 g H
			0,5481 „	CO_2 = 0,1495 „ C
0,2232 „	„	„	0,0868 „	H_2O = 0,0096 „ H
			0,6303 „	CO_2 = 0,1719 „ C

0,3012 g Substanz gaben 9,1 ccm Stickgas bei 758,5 mm Druck u. 24,6°, entspr. 0,010213 g N

0,2353 „ „ „ 7,1 ccm Stickgas bei 754,0 mm Druck u. 22,8°, entspr. 0,007988 g N

berechnet für $C_{28}H_{19}O_4N$	gefunden	
C = 77,61	77,09	77,02
H = 4,40	4,36	4,33
N = 3,24	3,39	3,40

Ammonium-Salz: Die Säure wurde in Alkohol gelöst und etwas alkoholisches Ammoniak zugegeben. Beim Erkalten kommt ein Salz in feinen gelben Nadeln heraus. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 208°. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2922 g ergaben 15,5 ccm Stickgas bei 757,0 mm Druck und 16,4°, entsprechechend 0,0178 g N

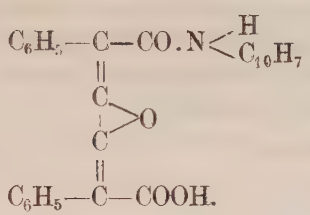
berechnet für $C_{28}H_{22}O_4N_2$	gefunden
N 6,22	6,10

Baryum-Salz: Eine alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes wurde mit kaltem Wasser verdünnt, jedoch nicht soweit, dass sich etwas ausschied. Dann wurde mit Chlorbaryumlösung gefällt und der entstandene gelbe flockige Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Dabei nimmt das Salz, das in Alkohl etwas löslich ist, krystallinische Beschaffenheit an. Aus sehr viel Weingeist krystallisiert es in feinen Nädelchen.

0,2575 g Substanz gaben 0,0615 g $BaSO_4$ = 0,0361 g Ba

berechnet für $(C_{28}H_{19}O_4N)_2Ba$	gefunden
Ba 13,69	14,01.

Pulvin-β-Naphtylaminsäure.



Die β-Naphtylaminverbindung wurde in der gleichen Weise erhalten wie die α-Verbindung, mit der sie eine grosse Ähnlichkeit hat. Zur Darstellung der Säure wurden gleiche Mengen Dilacton und β-Naphtylamin in Toluol erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Erkalten schieden sich Drusen von schönen, grossen, rotgelben Krystallen aus. Es bildet sich auch hier gleich die freie Säure, nicht das Naphtylaminsalz derselben.

Die β-Naphtylaminsäure schmilzt bei 192°.

Analyse:

0,1946 g Substanz gaben 0,0810 g H_2O = 0,0090 g H
0,5390 „ CO_2 = 0,1470 „ C
0,1138 „ „ „ 0,0427 „ H_2O = 0,0047 „ H
0,6711 „ „ „ 17,3 ccm Stickgas bei 757,0 mm Druck u. 16,7°, entspr. 0,0199 g N

berechnet für $C_{28}H_{19}O_4N$	gefunden
H 4,39	4,92 4,13
C 77,60	77,28
N 3,23	2,96

Ammonium-Salz: Die Säure wird in Alkohol gelöst und alkoholisches Ammoniak zugegeben, beim Erkalten krystallisiert das Salz in kleinen Prismen; es sintert bei 177° und ist bei 182° vollständig geschmolzen.

0,2270 g Substanz gaben 11,7 ccm Stickgas bei 757,0 mm Druck und 17,6°

berechnet für $C_{28}H_{22}O_4N_2$	gefunden
N 6,22	5,90

Baryum-Salz: Die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes wird mit Wasser verdünnt, aber nicht bis zur Aus-

scheidung des Ammoniaksalzes, und dann mit Chlorbaryum gefällt. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Das Salz ist löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in Warzen, die bei Berührung mit Wasser zu einem feinkrystallinischen Pulver zerfallen.

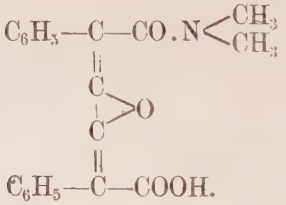
0,2838 g Substanz gaben 0,0655 g $BaSO_4 = 0{,}0385$ g Ba

berechnet für $(C_{28}H_{18}O_4N)_2Ba$	gefunden
% Ba 13,69	13,53.

Methylanilin und Diphenylamin gaben keine Einwirkungsprodukte. Bringt man ein Gemenge von 1 Mol. Pulvinsäureanhydrid und 2 Mol. Methylanilin bezw. Diphenylamin vermittelst Toluol in Lösung, so krystallisiert beim Erkalten unverändertes Dilacton aus; es findet also eine Einwirkung nicht statt.

Dagegen gaben zwei andere secundäre Basen, das Dimethylamin und das Piperidin, sehr schöne Verbindungen.

Pulvindimethylaminsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung diente das gleiche Verfahren, wie zur Herstellung der Methylaminsäure. 10 g Dilacton wurden mit Alkohol befeuchtet und mit einem Überschuss von Dimethylaminlösung gekocht. Das Anhydrid ging dabei in Lösung und beim Erkalten krystaliisierte das Dimethylaminsalz der Pulvindimethylaminsäure in schönen grossen rhombischen Blättchen. Das Salz wurde nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 11,5 g.

Die Lösung des Dimethylaminsalzes liess beim Ansäuren mit Essigsäure die freie Dimethylaminsäure in hellgelben Flocken niederfallen.

Die Säure ist ein vollkommenes Analogon der Pulvinaminsäure und der Methylaminsäure. Sie entwickelt beim Kochen

mit Alkalien Dimethylamin, zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwicklung, und die Lösungen ihrer Alkalisalze geben mit Schwermetallsalzen unlösliche Niederschläge.

In Alkohol ist sie schwer löslich, leichter in Eisessig, aus den Lösungsmitteln krystallisiert sie in kleinen Prismen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211°, der ihres Dimethylaminsalzes bei 210°.

Analyse der freien Säure:

0,4362 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 759,0 mm Druck und 23,4°, entsprechend 0,0186 g N

berechnet für $C_{20}H_{17}O_4N$	gefunden
N 4,19	4,26

Analyse des Dimethylaminsalzes:

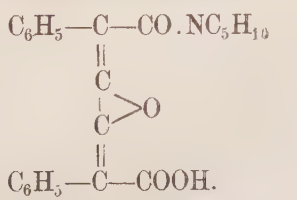
Dasselbe krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser.

0,3438 g Substanz gaben	0,2030 g H_2O = 0,0225 g H	
	0,8516 „ CO_2 = 0,2323 „ C	
0,2464 „ „ „	0,1456 „ H_2O = 0,0162 „ H	
	0,6092 „ CO_2 = 0,1661 „ C	
0,4606 „ „ „	30,4 ccm Stickgas bei 756,0 mm Druck u. 22,4°, entspr. 0,03405 g	

berechnet für $C_{22}H_{24}O_4N_2 + 1\,H_2O$	gefunden	
C 66,33	67,57	67,41
H 6,53	6,54	6,58
N 7,04	7,39	

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich daraus, dass das verwendete Dimethylamin etwas Diaethylamin enthielt.

Pulvinpiperidinsäure.



Zur Darstellung wurden 10 g Dilacton mit Alkohol angefeuchtet und in der Reibschale mit 6 g Piperidin zusammengerieben. Unter Wärmeentwicklung tritt zunächst Lösung

ein, bei fortgesetztem Reiben erstarrt schliesslich die ganze Masse zu einem dicken Brei. Derselbe wurde abgesaugt und aus 100 ccm Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden 11 g eines hellgelben Körpers vom Schmelzpunkt 199—220° erhalten. Dieser Körper ist, wie die Analyse ergab, das Piperidinsalz der Pulvinpiperidinsäure.

Wurde dieser Körper in heissem Wasser und Ammoniak gelöst und mit Essigsäure versetzt, so schied sich ein Körper aus vom Schmelzpunkt 162—167°. Er ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich aus diesem als undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, der durchsetzt ist mit dunkelgelben Prismen. Das Gemenge schmilzt dann zwischen 150 und 160°. Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Benzol, Toluol, Methylalkohol, Essigäther, Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Aus einer Eisessiglösung scheidet sich nach einigem Stehen Pulvinsäureanhydrid aus.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Piperidinverbindung mit wässriger Salzsäurelösung, so erhält man nach dem Erkalten den sauren Aethylester der Pulvinsäure vom Schmelzpunkt 123°—127°.

Die freie Säure ist also sehr leicht zersetzlich. Dieselbe Zersetzlichkeit zeigen auch die Salze, besonders die der Schwermetalle, die beim Kochen mit Wasser oder wässrigem Alkohol Piperidin abspalten.

Piperidin-Salz: Analyse:

0,1821 g Salz ergaben 0,4858 g CO_2 = 0,13249 g C
0,1124 „ H_2O = 0,012517 „ H
0,3582 „ „ „ 19,6 ccm Stickgas bei 755,0 mm Druck u. 21,5°, entspr. 0,022215 g N

berechnet für $C_{28}H_{32}O_4N_2$		gefunden
C	73,02	72,76
H	6,97	6,87
N	6,10	6,20

Kalium-Salz: Zur Darstellung wurden 5 g Piperidinsalz mit Alkohol befeuchtet, in Ammoniak und Wasser gelöst und mit einem Überschuss von kaltgesättigter Chlorkaliumlösung versetzt. Dabei fällt das Kaliumsalz der Piperidinsäure heraus. Dasselbe wird abgesaugt und aus wenig Wasser

umkrystallisiert. Man erhält das Salz in schönen gelben Nadeln, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0,2808 g verloren bei 145° 0,0226 g H_2O
und gaben 0,0538 „ K_2SO_4 = 0,024156 g K
0,3211 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 755,4 mm Druck und 23,8°

berechnet für $C_{23}H_{20}O_4NK + 2H_2O$	gefunden
H_2O 8,02	8,05
K 8,70	8,60
N 3,12	3,29.

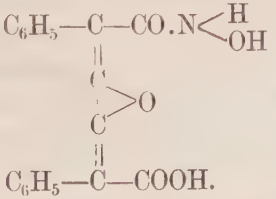
Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit den meisten Metallsalzlösungen in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge, unlösliche Kalk-, Baryt-, Cuprammonium-, Quecksilber-, Blei-, Magnesia-Salze.

Das Calcium-Salz wurde aus der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalciumlösung gefällt, abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, von hellgelber Farbe.

0,1944 g Salz gaben 0,01480 g CaO = 0,00106 g Ca

berechnet für $(C_{23}H_{20}O_6N)_2Ca$	gefunden
Ca 5,07	5,45.

Pulvinhydroxamsäure.



Diese Verbindung erhält man beim Erhitzen von 1 Mol. Dilacton, 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. trocknem essigsaurem Natron in Eisessiglösung. Nachdem das Gemisch einige Zeit im Kochen erhalten ist, filtriert man von dem gebildeten Kochsalz ab. Beim Erkalten scheiden sich reichlich flimmernde quadratische Blättchen ab. Aus 11,6 g Dilacton, 2,8 g salzsaurem Hydroxylamin und 3,6 g essigsaurem Natron wurden 7,2 g Hydroxamsäure erhalten.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 194° unter Abspaltung von Kohlensäure.

Die Hydroxamsäure ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Sie reagiert sauer und löst sich in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwicklung. Essigsäure zerlegt die Salze wieder.

Eine Titration mit Barytwasser und Phenolphtalein ergab das Äquivalentgewicht 160, corr. 161,5; das Molekulargewicht ist 323, also ist die Pulvinhydroxamsäure eine zweibasische Säure, die ihre saure Natur einem Carbonyl- und einem Hydroxamrest verdankt. Dass auch Hydroxamsäuren in der angegebenen Weise titriert werden können, zeigte eine Vergleichung mit der Dibenzhydroxamsäure.

Merkwürdigerweise ist die Säure nicht fähig, Anilin gegenüber als zweibasische Säure aufzutreten. Es scheint nur der Carbonylrest befähigt zu sein, ein Anilinsalz zu bilden.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird aus der Pulvinhydroxamsäure Hydroxylamin abgespalten, das man in der Lösung leicht durch ammoniakalisches Silber nachweisen kann. Eine Zerlegung im gleichen Sinne erfolgt durch Einwirkung starker Alkalien, schwache Alkalien sind ohne Einfluss.

An der Luft oxydieren sich alkalische Lösungen der Säure sehr schnell, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Beim Erhitzen der trockenen Hydroxamsäure im Röhrchen auf dem Ölbad war bis zum Schmelzpunkt eine Abspaltung von Wasser oder Ammoniak nicht zu bemerken, wohl aber trat beim Schmelzen stürmische Kohlensäureentwicklung ein. Der Rückstand ist ein sprödes braunes Harz, mit dem nichts anzufangen war.

Analyse:

0,4182 g Substanz ergaben 0,1523 g H_2O = 0,0169 H
1,0346 „ CO_2 = 0,2822 C
0,1807 „ „ „ 0,0736 „ H_2O = 0,0082 H
0,4475 „ CO_2 = 0,1220 C
0,1367 „ „ „ 5,4 ccm Stickgas bei 776,5 mm Druck u. 18,1°, entspr. 0,0061 g N.

Die Berechnung ergiebt für $C_{18}H_{13}O_5N$		gefunden	
H	4,02	4,04	4,53
C	66,87	67,48	67,56
N	4,33	4,46	

Die etwas grossen Abweichungen im Kohlenstoffgehalt erklären sich aus der Anwesenheit geringer Mengen von Zersetzungsprodukten, die nicht zu beseitigen waren.

Beim Auflösen der Säure in kohlensaurem Natron erhält man ein Natriumsalz, das in feinen Nadeln krystallisiert, in Alkohol und warmem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich ist. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der Alkalisalze war es aber nicht möglich, sie in analysenreinem Zustand zu bekommen.

Dagegen gelang es, ein Anilinsalz zu erhalten.

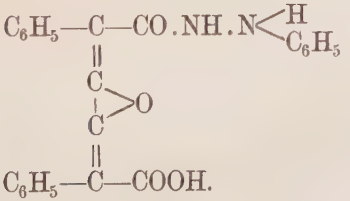
Anilin-Salz: Es wurde eine alkoholische Lösung der Pulvinhydroxamsäure mit Anilin versetzt und aufgekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in schillernden rechteckigen Blättchen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte der Körper den Schmelzpunkt 163—164°.

Das Anilinsalz ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2327 g Substanz ergaben 13,8 ccm Stickgas bei 750,0 mm Druck und 18,2°, entsprechend 0,01566 g N

berechnet wurde für $C_{21}H_{20}O_5N_2$	gefunden
N 6,73 %	6,86.

Pulvinphenylhydrazinsäure.



Reibt man gleiche Gewichtsteile Phenylhydrazin und Dilacton in einer Reibschaale zusammen, so tritt zunächst Lösung ein, nach kurzer Zeit jedoch erstarrt das Gemenge unter starker Wärmeentwicklung. Durch Absaugen wurde

der entstandene Brei von überschüssigem Phenyldrazin befreit und mit Alkohol ausgekocht.

Dabei bleibt ein Körper zurück vom Schmelzpunkt 196 bis 199°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt er bei 201—202°.

Aus dem Alkohol schied sich nach dem Einkochen ein hellgelber Körper ab, der in feinen Nadeln krystallisiert, bei 115° sich dunkel färbt, bei 125° zu sintern beginnt und erst bei 170° unter stetiger Gasentwicklung schmilzt. Krystallisiert man ihn aus Eisessig um, so erhält man gelbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 201—202° liegt.

10 g Dilacton und 15 g Phenylhydrazin lieferten 3,3 g des in Alkohol schwer löslichen und 9,5 g des leichtlöslichen Körpers.

Der erstere ist die freie Phenylhydrazinsäure, der zweite deren Phenylhydrazinsalz.

Die Pulvinphenylhydrazinsäure reagiert kaum sauer, löst sich aber in kohlensauren Alkalien unter Kohlensäureentwicklung. Durch concentrierte Alkalien wird Phenylhydrazin abgespalten.

Analyse.

0,3223 g Substanz ergaben 0,1389 g H_2O = 0,0154 g H
0,8576 „ CO_2 = 0,2339 „ C
0,5072 „ „ „ 31,2 ccm Stickgas bei 753,0 mm Druck u. 19,2°, entspr. 0,0358 g N

berechnet für $C_{24}H_{18}O_4N_2$	gefunden
H 4,52	4,77
C 72,36	72,54
N 7,03	7,06.

Phenylhydrazin-Salz: Das oben erwähnte Phenylhydrazinsalz krystallisiert in hellgelben Nadeln, und wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzt, daher geben die Analysen stets etwas von der Theorie abweichende Werte. Das Salz wird beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd oxydiert.

0,2123 g Substanz gaben 19,9 mm Stickgas bei 751,0 mm Druck und 17,6°, entsprechend 0,02265 g N

berechnet für $C_{30}H_{26}O_4N_4$	gefunden
N 11,07	10,67

Ammoniak-Salz: Das Ammoniaksalz wurde erhalten durch Auflösen von freier Säure in alkoholischem Ammoniak. Nach der Zugabe von wenig Wasser krystallisiert es in hellgelben feinen Nadeln heraus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 187—188°. Das Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, es wird aber beim Kochen mit Alkohol ganz so wie das Phenylhydrazinsalz, zum teil zersetzt.

Analyse:

0,2608 g Substanz ergaben 22,4 ccm Stickgas bei 743,0 mm Druck und 19,8° gleich 0,02448 g N.

Die Berechnung für $C_{21}H_{21}O_4N_3$	gefunden
N 10,12	9,58

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit den meisten Metallsalzlösungen schwerlösliche Niederschläge, ein schwerlösliches Kalk-, Baryt-, Magnesia-, Blei-, Zink-Salz. Das Silbersalz wird sofort reduciert.

Kalk-Salz: Zur Darstellung desselben wurde eine Lösung des Natriumsalzes, (erhalten durch Auflösen der Säure in kohlensaurem Natron) mit einer Chlorcalciumlösung gefällt. Das Kalksalz fällt dabei in gelben Flocken aus. Aus Alkohol krystallisiert es in Prismen. Es ist unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,4024 g Substanz ergaben 0,0251 g $CaO = 0,0179$ g Ca
0,2296 „ „ „ 0,0871 „ $H_2O = 0,00968$ „ H
0,5833 „ $CO_2 = 0,1591$ „ C.

Die Berechnung ergiebt für

$(C_{21}H_{17}O_4N_2)_2Ca$	gefunden
Ca 4,79 %	4,45
H 4,08 „	4,22
C 69,06 „	69,25

Erhitzt man das Dilacton mit einem Überschusse von Phenylhydrazin im Schwefelsäurebade längere Zeit auf höhere Temperaturen, so wird heftig Gas entwickelt, das neben Ammoniak und Anilin, den Zersetzungsprodukten des Phenylhydrazins, eine grosse Menge Kohlensäure enthält. Nach dem

Erkalten hat man dann ein sprödes braunes Harz, das beim Anreiben mit Alkohol ausserordentlich leicht in Lösung geht; als Rückstand bleibt eine geringe Menge eines weissen krystallinischen Pulvers. Dasselbe wurde aus Toluol umkrystallisiert, es hatte dann den Schmelzpunkt 210°. In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung in blau übergeht. Eine Analyse ergab, dass der Körper das Phenylhydrazid der Oxalsäure ist.

Die alkoholische Harzlösung wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure gefällt. Man bekommt einen flockigen gelben Niederschlag, der in Toluol, Methylalkohol, Alkohol, Äther und Aceton ausserordentlich leicht löslich ist. Er fängt an zu sintern bei 106° und schmilzt bei 132° unter heftiger Gasentwicklung.

Aus den Lösungsmitteln ist der Körper nicht wieder zu erhalten, man bekommt nur eine braune syrupöse Masse.

Einwirkung von Aminen auf neutralen Pulvinsäureester.

Zu diesen Versuchen wurde der Dimethylester, in einigen Fällen auch der Methyl-Äthylester benutzt. Zur Darstellung dieser Ester wurde das Spiegel'sche Verfahren*) etwas modificiert.

Vulpinsäure wird in der berechneten Menge kohlensauren Natrons gelöst und die heisse Lösung des Natronsalzes im Dunklen mit einer heissen Silbernitratlösung umgesetzt. Das vulpinsaure Silber, welches in hellgelben Flocken ausfällt, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade oder im Trockenschranke getrocknet.

Das vollkommen trockene vulpinsaure Silber wird dann mit einem Überschuss von Jodmethyl bezw. Jodäthyl über-

*) Ann. 219, 16.

gossen, nach kurzer Zeit tritt heftige Reaction ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Das überschüssige Jodalkyl wird dann abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dicker gelber Syrup, der beim Anrühren mit Methylalkohol den Ester als weisses Pulver hinterlässt. Die Nebenprodukte der Reaction, etwas Vulpinsäure und Isovulpinsäure, bleiben in Lösung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Eisessig ist er dann vollkommen rein.

Aus 18 g Vulpinsäure wurden 12 g Dimethylester, aus 36,5 g vulpinsaurem Silber 18 g Methyl-Äthyläther gewonnen.

Der Dimethylester schmilzt bei 141°. Spiegel giebt den Schmelzpunkt 138—139°. Ganz reiner Ester schmilzt aber nach wiederholten Bestimmungen mit Proben verschiedener Darstellungen bei der oben angegebenen Temperatur. Er krystallisiert in kleinen Nadeln, wie schon Spiegel beobachtet hat.

Der Methyl-Äthylester hat den Schmelzpunkt 138—139° und krystallisiert in farblosen Blättern.

Piperidin und Pulvinsäuredimethylester.

Reibt man den Dimethylester in der Reibschale mit Piperidin an, dem etwas Wasser zugefügt ist, so tritt starke Erwärmung ein. Fügt man nun wenig Methylalkohol zu und erwärmt, so geht alles in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Körper in farblosen, harten, kleinen Krystallen ab, dessen Schmelzpunkt bei 147—148° liegt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{30}H_{10}N_2O_6$.

0,2207 g Substanz gaben 0,1523 g H_2O = 0,0169 g H
0,5599 „ CO_2 = 0,1527 „ C
0,2187 „ „ „ 10,7 ccm Stickgas bei 749,0 mm Druck u. 16,8°, entspr. 0,01218 g N

berechnet für $C_{30}H_{10}N_2O_6$	gefunden
C 68,70	69,19
H 7,63	7,66
N 5,34	5,57

Der Körper ist ziemlich unbeständig, seine Lösung in Methylalkohol reagiert etwas alkalisch, wahrscheinlich zerfällt er zum Teil wieder in Ester und Piperidin. Es ist nicht möglich, ihn umzukrystallisieren.

Beim Erhitzen über jenen Schmelzpunkt zerfällt er ebenfalls unter Abgabe von Piperidin.

Schwache Säuren zerlegen den Körper, wie es scheint schon die Kohlensäure der Luft, denn Präparate, die längere Zeit an der Luft gelegen hatten, gaben stets schlecht stimmende Zahlen. Zu den Analysen musste ganz frisches Material verwendet werden.

Beim längeren Digerieren mit kalter verdünnter Salzsäure spaltet sich die Piperidinverbindung quantitativ in Dimethylester und Piperidin.

0,8547 g Subst. gaben 0,5517 Ester ber. 0,5481 g
und 0,3960 salzsaures Piperidin „ 0,3960 „

Der Ester wurde durch seinen Schmelzpunkt und eine Elementaranalyse charakterisiert.

Auch der Methyl-Äthylester der Pulvinsäure giebt eine ähnliche Piperidinverbindung. Ihr Verhalten ist ganz dasselbe wie das der Dimethylverbindung, nur ist sie etwas beständiger, man kann sie aus Methylalkohol umkrystallisieren.

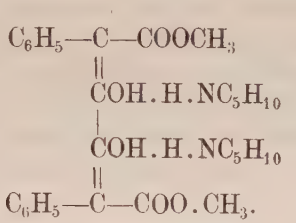
Sie krystallisiert in kleinen farblosen Prismen und zeigt den Schmelzpunkt 152—153°.

0,2419 g Substanz gaben 0,1687 g H_2O = 0,0187 g H
0,6145 „ CO_2 = 0,1676 „ C
0,3375 „ „ „ 13,5 ccm Stickgas bei 750,7 mm Druck u. 11,9°, entspr. 0,01578 g N

berechnet für $C_{51}H_{42}N_2O_6$		gefunden
H	7,81	7,73
C	69,13	69,28
N	5,20	4,73

Verhalten und Analyse dieser Piperidinverbindungen ergeben, dass wir es mit Piperidinsalzen des neutralen Pulvinsäureesters zu thun haben. Man kann sich ihre Entstehung derart vorstellen, dass die Äthylenoxydbindung unter gleichzeitiger Einwirkung von Piperidin und Wasser sich löst und

das Piperidin mit den zwei entstandenen Hydroxylen in Salzverbindung tritt. Die Constitution kann kaum eine andere sein als



Ammoniak und Vulpinsäureester.

Dimethylester oder Äthyl-Methylester wurden mit concentriertem alkoholischem Ammoniak mehrere Tage lang hingestellt. Dabei ging der Ester zunächst in Lösung, die Flüssigkeit, die anfangs fast farblos war, färbte sich allmählich tief gelb. Nach einiger Zeit schied sich ein Körper aus, der in schönen gelben Blättern krystallisiert.

Derselbe ist schwer löslich in Äthyl- und Amylalkohol, spurenweise löslich in Wasser. Aus Eisessig krystallisiert er in prachtvollen Blättchen, die das Aussehen von Goldbronze haben; sein Schmelzpunkt liegt bei 247,5°.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2N_2$.

I. { 0,2267 g Substanz gaben 0,0930 g H_2O = 0,0103 g H
0,5329 „ CO_2 = 0,1453 „ C

II. { 0,1900 „ „ „ 0,0812 „ H_2O = 0,0090 „ H
0,4422 „ CO_2 = 0,1206 „ C

III. 0,2283 „ „ „ 0,0871 „ H_2O = 0,00968 g H

IV. 0,2128 „ „ „ 28,5 ccm Stickgas bei 751,0 mm Druck und 23,1°, entspr. 0,03165 g N

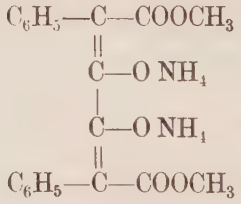
V. 0,2328 „ „ „ 30,9 ccm Stickgas bei 748,2 mm Druck und 16,6°, entspr. 0,03517 g N

berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$		gefunden		
H	4,25	4,54	4,74	4,20
C	63,83	64,09	63,47	
N	14,89	14,87	15,11	

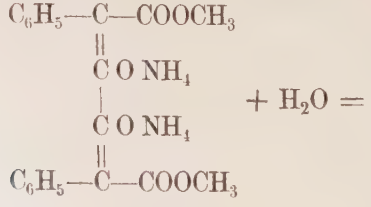
Über die Bildung dieses Körpers giebt die Untersuchung der Nebenprodukte Aufschluss. Wird die stark eingeengte alkoholische Flüssigkeit, aus der das Amid sich ausgeschieden hat, mit Mineralsäuren erwärmt, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser unter Hinterlassung brauner Schmieren zum grösseren Teile auflöst. Aus der Lösung krystallisieren beim Erkalten weisse Blätter vom Schmelzpunkt 76°; dieser Körper erwies sich als Phenylessigsäure.

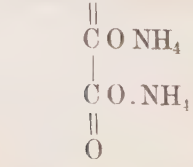
Der neutrale Pulvinsäureester wird also bei der Einwirkung von Ammoniak gespalten in den oben beschriebenen gelben Körper und Phenylessigsäure. Man kann sich den Vorgang vielleicht in folgender Weise erklären.

Zunächst wird ein dem Piperidinsalz analoges Ammoniumsalz gebildet:

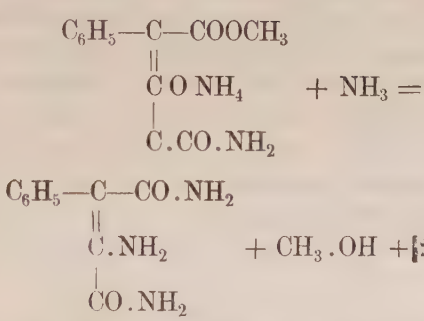


Durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser zerfällt das Ammoniaksalz in folgender Weise:

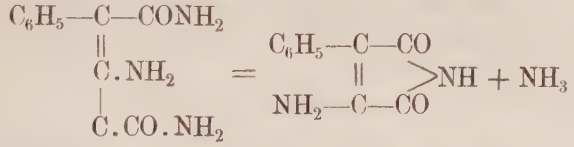




moniaksalz werden durch Wasserabspaltung zwei weitere Amidgruppen gebildet:



Die in γ-Stellung befindlichen Amidgruppen reagieren nun mit einander unter Bildung eines Imids:



Kocht man den gelben Körper einige Zeit mit verdünnter Salzsäure (5 ccm rauchende Salzsäure auf 100 ccm Wasser), so geht er allmählich in Lösung. Beim Erkalten krystallisieren aus der filtrierten Lösung schwachgelb gefärbte Blättchen, die sich in kohlensaurem Natron mit roter Farbe lösen. Unter dem Mikroskope kann man, wenn man eine kleine Menge des Körpers mit einem Tropfen Sodalösung zusammenbringt, sehen, wie die hellgelben Blättchen verschwinden und an ihrer Stelle rote Prismen eines Natronsalzes erscheinen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 208°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 216°.

0,2025 g Substanz ergaben 0,0745 g H_2O = 0,00828 g H
0,4671 „ CO_2 = 0,1274 „ C
0,2054 „ „ „ 14,1 ccm Stickgas bei 747,6 mm Druck u. 16,0°, entspr. 0,01609 g N

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$	gefunden
C 63,47	62,71
H 3,71	4,09
N 7,43	7,83

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung der Phenylcyanbrenztraubensäure, auch im Schmelzpunkt stimmt er mit der Säure des Phenylcyanbrenztraubensäureesters überein, den E. Erlenmeyer jun.*) aus Oxalester und Benzylcyanür erhielt.

Ausser dem Schmelzpunkt giebt Erlenmeyer von der fraglichen Säure nichts an. Herr Prof. Volhard hat jedoch die Säure des Erlenmeyerschen Esters, um sie mit einer aus dem Pulvinsäuredinitril erhaltenen Säure zu vergleichen, genauer untersucht und namentlich das erwähnte rote Natronsalz als für diese Säure charakteristisch erkannt. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass meine Säure mit der Säure des Erlenmeyerschen Esters identisch ist.

Cyan kann aber diese Säure nicht wohl enthalten; es ist mindestens in hohem Grade unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf einen Ester ein Nitril entstehe, unsere Säure kann daher keine Phenylcyanbrenztraubensäure sein.

Nehmen wir die oben aufgestellte Formel für den gelben Körper an, wonach derselbe ein Amid ist, so kann man sich die Reaction in folgender Weise vorstellen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CO \\ \quad\;\; \| \quad\;\; > NH + H_2O \\ NH_2-C-CO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-C-CO \\ \quad\;\; \| \quad\;\; > NH + NH_3 \\ HOC-CO \end{array}$$

Ein Körper von dieser Constitution hat auch die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_3$, ist aber isomer mit der Phenylcyanbrenztraubensäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CN \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO-COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C-CN \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; HOC-COOH, \end{array}$$

aus der er durch Einwirkung von Wasser oder Säure entstehen könnte entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CN \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; HOC-COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5-C-CO.NH_2 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; HO-C-CO.OH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5-C-CO \\ \quad\;\; \| \quad\;\; > NH + H_2O \\ HO-C-CO \end{array}$$

*) Ann. 271, 175.

In diesem Sinne wird wohl auch die Verseifung des Erlenmeyer'schen Esters verlaufen, das Produkt ist keine Phenycyanbrenztraubensäure, sondern ein mit dieser isomeres Imid.

Verbindungen des neutralen Pulvinsäureesters mit Anilin und Phenylhydrazin konnten bis jetzt noch nicht erhalten werden.

Discussion der Resultate.

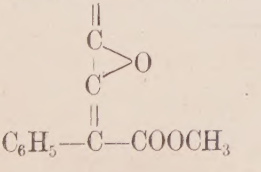
Wie in der Einleitung angegeben ist, war der Zweck dieser Untersuchungen, die Constitution der Vulpinsäure aufzuklären und zwar mit Hilfe der Amide der der Vulpinsäure zu Grunde liegenden Pulvinsäure. Die Existenz symmetrischer Amide dieser Säure würde sofort die Volhard'sche Formel bestätigt haben.

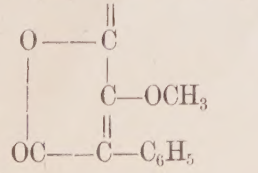
Symmetrische Amide darzustellen, ist mir jedoch nicht gelungen, das Dilacton der Pulvinsäure gab stets saure Amide oder deren Salze, während der neutrale Ester mit Ammoniak Phenylessigsäure abspaltet.

Zunächst sei daran erinnert, dass die Einwirkungsprodukte von Aminen auf das Dilacton wirkliche Amide, nicht etwa Imide sind; denn erstens wird, wie oben gezeigt wurde, Pulvinaminsäure durch salpetrige Säure in Pulvinsäure übergeführt, sodann geben die secundären Basen mit dem Dilacton Produkte, welche der Ammoniakverbindung in Zusammensetzung und Verhalten durchaus analog sind.

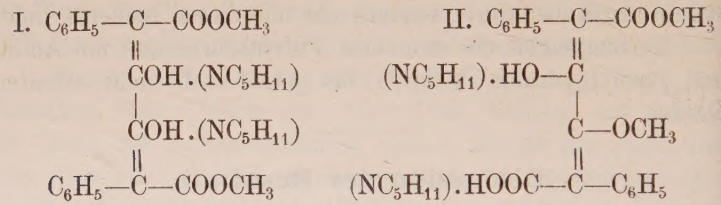
Wenn auch diese Aminsäuren kein Licht auf die Constitution der Pulvinsäure zu werfen vermögen, so scheint mir dagegen die aus dem Pulvinsäureester entstehende höchst merkwürdige Piperidinverbindung, zu der ein Analogon meines Wissens bis jetzt nicht existiert, sehr zu gunsten der Volhard'schen Auffassung zu sprechen.

Nach Volhard kommt dem Ester die Constitution der Formel I, nach Spiegel die der Formel II zu.

I.


II.


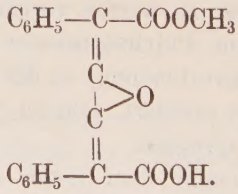
Hiernach würden die Piperidinverbindungen folgende Formeln bekommen:



Wir haben aber oben gesehen, dass durch Einwirkung von Piperidin auf das Dilacton das Salz einer Piperidosäure entsteht, die viel beständiger ist als die aus dem Ester entstehende so sehr leicht zersetzliche Verbindung, die nach ihrem ganzen Verhalten keine Piperidosäure, sondern nur ein Piperidinsalz sein kann. Bei dem Produkt aus dem Dilacton haben die beiden Piperidinreste ganz verschiedene Funktion, während auch nicht der geringste Unterschied im Verhalten der beiden in den Ester eingetretenen Piperidinmoleküle zu beobachten ist.

Wäre in der Pulvinsäure, wie Spiegel annimmt, eine Lactonbindung vorhanden, so müsste sie wie das Dilacton mit Piperidin eine Piperidosäure liefern, und man sollte erwarten, dass sie auch mit Ammoniak, Phenylhydrazin und Anilin dem Dilacton ähnlich reagieren würde.

Es ist daher ausserordentlich wahrscheinlich, dass der Vulpinsäure die Formel zukommt, die Volhard für sie aufgestellt hat, nämlich:

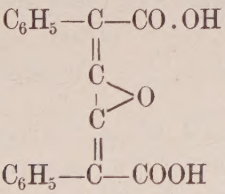


Thesen.

I. Die Isomerien der Oxime beruhen auf Verschiedenheit der räumlichen Lagerung der mit dem Stickstoff verbundene Radikale.

II. Die Fähigkeit einer Lösung, den elektrischen Strom zu leiten, wird bedingt durch die Dissociation des gelösten Körpers.

III. Die Vulpinsäure ist aufzufassen als der Methylester der ungesättigten zweibasischen Glycidsäure



Vita.

Natus sum Fridericus Rudolfus Schenck Halensis quarto die ante Id. Mart. anni MDCCCLXX patre Hermanno, matre Clara e gente Graichen quos superstites esse valde gaudeo. Fidem profiteor evangelicam. Litterarum elementis imbutus primum gymnasium Halense quod magistratus auspiciis administratur adii, ab autumno anni LXXXVIII scholam, latina quae vocatur, per sex menses frequentavi.

Deinde per tria semestria rerum naturalium scientiae, imprimis chemicis studiis me dedi atque mense septembri anni LXC in gymnasio reali Halense maturitatis testimonium adeptus studia mathematica, chemica, physica, botanica persecutus sum.

Aestate anni XCIII adjutor laboratorii chemici factus sum, quo munere ad hunc diem fungor.

Scholis interfui vv. ill.

Baumert, Döbner, Dorn, B. Erdmann, H. Erdmann, Knoblauch, Kraus, Robert, Schmidt, Thiele, Volhard, Wangerin, Wiener, Zopf,

quibus omnibus optime de me meritis imprimis J. Volhard gratias ago quam maximas.